

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57090872
PUBLICATION DATE : 05-06-82

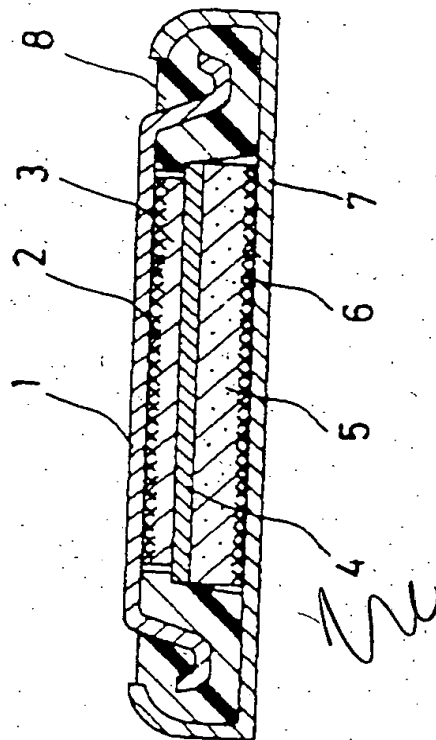
APPLICATION DATE : 27-11-80
APPLICATION NUMBER : 55167759

APPLICANT : HITACHI MAXELL LTD;

INVENTOR : YOKOYAMA KENICHI;

INT.CL. : H01M 4/62

TITLE : ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent the dispersion of battery performance such as an open circuit voltage and internal resistance by use of the mixture of fine particles of silica and alumina as a binder of a cathode black mix of an organic electrolyte battery having an anode active material of lithium.

CONSTITUTION: An anode material 3 comprising a lithium disc is faced, via a separator 4, with a cathode black mix 5 which is prepared in such a way that the mixture of fine particles of silica and alumina having the mean particle size of 5-100 μ m is mixed in water with a cathode active material such as manganese dioxide and a conductive material such as flake graphite, and this mixture is dried, granulated, rounded to make granules, and dried to prepare cathode black mix powder, and then pressed to form a pellet. Therefore, from the reason that silica and alumina do not react with the cathode active material such as manganese dioxide during heat-treatment of the cathode black mix after being pressed, the decrease of discharge capacity and the dispersion of an open circuit voltage and internal resistance of a battery can be significantly improved.

COPYRIGHT: (C) JPO

NO

Steady current battery with solid electrode - has lithium anode active
material with granular silica-alumina mixt. as cathode

Patent Assignee: HITACHI MAXELL KK (HITM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57090872	A	19820605			198228	B

Priority Applications (No Type Date): JP 80167759 A 19801127

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57090872	A		4		

Title Terms: STEADY; CURRENT; BATTERY; SOLID; ELECTRODE; LITHIUM; ANODE;
ACTIVE; MATERIAL; GRANULE; SILICA; ALUMINA; MIXTURE; CATHODE

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-90872

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/62

識別記号

庁内整理番号
6821-5H

④ 公開 昭和57年(1982)6月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 有機電解質電池

② 特 願 昭55-167759
② 出 願 昭55(1980)11月27日
② 発 明 者 梶井修
茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内
② 発 明 者 小谷昇
茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内

② 発 明 者 竹森政美
茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内
② 発 明 者 横山賢一
茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内
① 出 願 人 日立マクセル株式会社
茨木市丑寅一丁目1番88号
④ 代 理 人 弁理士 三輪鐵雄

明 細 書

1 発明の名称

有機電解質電池

2 特許請求の範囲

1. リチウムを陰極活物質とする有機電解質電池において、陽極合剤の結着剤として微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を用いたことを特徴とする有機電解質電池。

3 発明の詳細な説明

この発明はリチウムを陰極活物質とする有機電解質電池の改良に係り、電池性能のバラツキが少ない有機電解質電池を提供することを目的とする。陰極活物質としてリチウムを用い、電解液として各種の有機溶剤に塩化物、過塩素酸塩、ホウフッ化塩などの電解質を溶解させた有機液体を用いた有機電解質電池においては、陽極活物質として保存中での溶解が少なく、かつ単極電位の高い二酸化マンガンが多用されているが、二酸化マンガンは付着水ならびに多量の結合水を有しており、それらが電池保存中にガスを発生して電池にふく

れを生じさせ、かつ電池性能を低下させるので、それらの除去ならびに二酸化マンガンの相転移による放電特性の平坦化をはかるために、二酸化マンガンを加熱処理する必要がある。

そのような二酸化マンガンの加熱処理に際して採用されている方法は、二酸化マンガンをりん状黒鉛などの導電助剤や結着剤としてのポリテトラフルオルエチレンなどと混合して加圧成形したのち約400°Cで加熱処理する方法であるが、このような方法により加熱処理された陽極合剤を用いた有機電解質電池では電池性能、とくに開路電圧や内部抵抗などにバラツキが多発する。

そのため、発明者らはそのようなバラツキが発生する原因について種々検討を重ねたとる、陽極合剤の加熱処理時にポリテトラフルオルエチレンや、あるいはポリテトラフルオルエチレンに付着する不純物が二酸化マンガンと反応して油状の生成物を生じ、この油状生成物が電池内で電解液に溶出し、リチウム表面や陽極合剤表面に達して開路電圧や内部抵抗などの電池性能に影響を与え

ること、ならびに該油状生成物の生成状況は、同時に多数の陽極合剤を加熱処理した場合、個々の陽極合剤間でかなりバラツキがあり、その結果、前記のような事情により電池性能にバラツキが発生することが判明した。

そこで、この発明者らはポリテトラフルオルエチレンに代わる結着剤を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を陽極合剤の結着剤として用いるときは、ポリテトラフルオルエチレンにほぼ等しいすぐれた成形性が発揮され、かつ開路電圧や内部抵抗などの電池性能のバラツキが少ない有機電解質電池が得られることを見出し、この発明を完成するにいたつた。

この発明において用いる微粒子状シリカは、平均粒径が8～500 μm 、好ましくは5～100 μm のきわめて小さいものであり、微粒子状アルミナもまた平均粒径が8～500 μm 、好ましくは5～100 μm のきわめて小さいものである。そして、これら微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混

レンの場合のような油状生成物を生じることがないので、開路電圧や内部抵抗などの電池性能にバラツキが生じず、もとより貯蔵中における電解液への油状生成物の溶出がないので貯蔵による内部抵抗の増加も少ない。

また微粒子状シリカは負に帯電しており、微粒子状アルミナは正に帯電しているので、これらの混合物は互いに相手の有する電荷を打ち消しあい、それらを単独で用いる場合に比べて凝集性がよく、したがって成形性がよくなり、ポリテトラフルオルエチレンの卓越した成形性に近づく。しかし、微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合割合は、電荷的な関係から、微粒子状シリカが80～98%（重量%、以下同様）、微粒子状アルミナが20～7%からなるものが好ましく、上記範囲内に入る微粒子状シリカ82～86%、微粒子状アルミナ18～14%で混合したものが日本アエロジル（株）よりAEROSIL COK84の商品名で市販されており、この発明において好ましく使用される。

なお微粒子状シリカや微粒子状アルミナは完全

化合物が結着剤として有効に働く理由は、現在のところ必ずしも明らかでないが、これらがきわめて微粒子であることより、他の陽極合剤成分のすきまを埋め、陽極合剤が高強度に成形されることによるものと思われる。

上記微粒子状シリカとしては、気相法と呼ばれる精製四塩化ケイ素を約1,000°Cで燃焼する方法によつてつくられるものが好ましく、このような気相法による微粒子状シリカが日本アエロジル（株）よりAEROSILの商品名で市販されている。また微粒子状アルミナとしては塩化アルミニウムを約1,000°Cで燃焼する方法によつてつくられるものが好ましく、このような気相法による微粒子状アルミナが日本アエロジル（株）よりAluminium Oxide Cの商品名で市販されている。

そして、このような微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物は加圧成形後の陽極合剤の加熱処理時においても、二酸化マンガンの陽極活物質と反応せず、したがって放電容量の低下を生じることがなく、またポリテトラフルオルエチ

な純品を得ることがむづかしく、鉄、チタンその他の金属の酸化物などの不純物を若干含んでいる場合が多いが、この発明においては、そのような不純物を若干含んでいるものでも使用することができる。

この発明において、微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物の使用量としては、少なすぎると結着剤としての作用が充分にはたせず、多すぎるとそのぶん陽極活物質などの使用量が少なくなるので、陽極活物質100部（重量部、以下同様）に対して0.2～5.0部の範囲が好ましい。

そして、このような微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を結着剤として用いた陽極合剤粉末は、たとえばつぎに示すようにして調製され、加圧成形に供される。

すなわち、微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を二酸化マンガンの陽極活物質やりん状黒鉛などの導電助剤と水中で均一に混合し、水分含量18～17%程度に乾燥したのち、造粒、整粒して顆粒状にし、ついで水分含量が0.5～4.0

%炭度になるまで乾燥することによつて微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を結着剤として用いた陽極合剤粉末が調製され、加圧成形に供される。

この発明の有機電解質電池において、陰極活物質としてはリチウムが使用され、陽極活物質としては前記の二酸化マンガンはもとより、硫化鉄、硫化銅、酸化銅、フッ化カーボン、クロム酸銀などが使用できる。また電解液としては、有機電解質電池に通常使用される電解液がすべて使用することができるが、たとえば炭酸プロピレン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトンなどの単独または2種以上の混合溶媒に過塩素酸リチウムまたはホウフッ化リチウムを溶解させたものを使用するのが好ましい。

つぎに実施例をあげてこの発明を説明する。

実施例 1

二酸化マンガ 100 部、りん状黒鉛 10 部および微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物（前出の AEROSIL COK84、平均粒径約 12 μm

）の有機電解質電池を製造した。なお、この電池の電解液としては、炭酸プロピレンと 1,2-ジメトキシエタンとの容量比が 85 : 65 の混合溶媒に過塩素酸リチウムを 0.5 モル/l の割合で溶解させたものが使用された。

このようにして製造された電池 A について製造より 20°C で 1 日後、20°C で 80 日間貯蔵後および 60°C で 20 日間貯蔵後の開路電圧および内部抵抗を測定した結果を後記第 1 表に示す。なお試験に供された電池は 50 個で、第 1 表にはそれらの電池について測定した開路電圧と内部抵抗の平均値および標準偏差が示されている。

比較例 1

微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物に代えてポリテトラフルオールエチレンを用いたほかは実施例 1 と同様にして有機電解質電池を製造した。

このようにして製造された電池 B について実施例 1 と同様の条件下で開路電圧および内部抵抗を測定した結果を第 1 表に示す。

特開昭 57- 90872 (3)

の微粒子状シリカ 84 部と平均粒径約 20 μm の微粒子状アルミナ 16 部との混合物) 2 部からなる陽極合剤粉末 270 g を 6 t/cm² でステンレス鋼製の網と一体に加圧成形して直径 16 mm、厚さ 0.5 mm の網付き陽極合剤を作製し、これを 400°C で 4 時間加熱処理したのち、室温まで冷却した。

この陽極合剤を用い、つぎに示すように電池組立を行ない、第 1 図に示す有機電解質電池を製造した。

すなわち、陰極缶 (1) の内面にスポット溶接されたステンレス鋼製の網 (2) に直径 14 mm、厚さ 0.25 mm のリチウム円板を圧着して陰極剤 (3) とし、ついでポリプロピレン不織布よりなるセパレータ (4) を載置し、電解液の大半を注入したのち、その上に前記陽極合剤 (5) をそのステンレス鋼網 (6) 側を上にして載置し、残りの電解液を滴下したのち、その上から陽極缶 (7) をかぶせ陽極缶 (7) の開口部を内方へ締め付けてその内面を陰極缶 (1) の周辺部に嵌着させたポリプロピレン製の環状ガスケット (8) に圧接して封口し、上下を反転させて第 1 図に示

第 1 表

貯蔵 条件	開路電圧		内部抵抗		
	平均値 (V)	標準 偏差 (V)	平均値 (Ω)	標準 偏差 (Ω)	
電池 A	20℃				
	1日後	8.52	0.002	18	1.8
	20℃				
	80日後	8.45	0.008	18	1.8
	60℃				
	20日後	8.38	0.005	28	1.9
電池 B	20℃				
	1日後	8.65	0.015	21	2.5
	20℃				
	80日後	8.48	0.018	35	6.8
	60℃				
	20日後	8.84	0.021	60	15.7

第 1 表に示されるように、この発明の電池 A は結着剤としてポリテトラフルオールエチレンを用いた電池 B に比べて開路電圧の標準偏差が小さく、内部抵抗の平均値および標準偏差が小さい。

第 2 表は前記実施例 1 の陽極合剤粉末、比較例

第 2 表

陽極合剤粉末	結 着 剤	成形不良率(%)
実施例 1	微粒子状シリカと 微粒子状アルミナ との混合物	0.003
比較例 1	ポリテトラフルオ ルエチレン	0.002
参考例 1	微粒子状シリカ	0.018
参考例 2	微粒子状アルミナ	0.010

1 の陽極合剤粉末および比較対照のため調製された 2 種の陽極合剤粉末（参考例 1 および参考例 2）各 270 g を用い、 6 t/cm^2 で直径 16 mm、厚さ 0.5 mm の陽極合剤を加圧成形した際の成形不良率を示すものである。なお参考例 1 の陽極合剤粉末は結着剤として平均粒径約 $12 \text{ m}\mu\text{m}$ の微粒子状シリカを単独で用いたもので、参考例 2 の陽極合剤粉末は結着剤として平均粒径約 $20 \text{ m}\mu\text{m}$ の微粒子状アルミナを単独で用いたものであり、結着剤の使用量やその他の陽極合剤成分およびその使用量はいずれも実施例 1 の陽極合剤粉末と同様である。

第 2 表に示されるように、結着剤として微粒子状シリカと微粒子状アルミナとの混合物を用いた場合は、微粒子状シリカや微粒子状アルミナを単独で用いた場合よりも成形性がすぐれており、ポリテトラフルオールエチレンの場合とはほぼ同等である。

4 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の有機電解質電池の一実施例を示す断面図である。

(3) … 陰極剤、(5) … 陽極合剤

第 1 図

